

SÉRIE A, N° 635.

N° D'ORDRE :
1374.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

M. René POINTET,

Licencié ès sciences,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES GLYCIDIQUES ET DE DIFFÉRENTS ALCOYLIDÈNE ET ALCOYL-CAMPHRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Mai 1910, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
J. PERRIN,	} <i>Examineurs.</i>
BLAISE,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

SÉRIE A, N° 635.

N° D'ORDRE :
1374.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

M. René POINTET,

Licencié ès sciences,

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES GLYCIDIQUES ET DE DIFFÉRENTS ALCOYLIDÈNE ET ALCOYL-CAMPHRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues le 28 Mai 1910, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*
J. PERRIN, *Examineurs.*
BLAISE, *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.	Gn. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Professeurs adjoints ...	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon-BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire	A. GUILLET.	

A MON CHER MAÎTRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

A

MES CHERS PARENTS.

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES ACIDES GLYCIDIQUES
ET DE DIFFÉRENTS
ALCOYLIDÈNE ET ALCOYLCAMPHERES.

INTRODUCTION.

Le but que nous nous étions proposé en commençant ces recherches était la préparation et l'étude de produits de condensation d'aldéhydes avec le camphre, à l'effet de continuer les très intéressants travaux exécutés dans cette voie par M. Haller (¹).

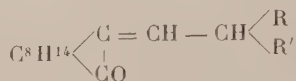
M. Haller ayant condensé avec le camphre des aldéhydes et des cétones aromatiques, et ayant obtenu des corps de la forme



nous avons l'intention d'effectuer la condensation de

(¹) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22.

l'aldéhyde diphenylacétique et de ses homologues supérieurs avec le camphre sodé afin d'obtenir des corps de la forme



Nous aurions alors étudié comparativement les propriétés de ces deux groupes de corps.

La méthode à l'aide de laquelle nous voulions préparer ces aldéhydes était celle de M. Darzens ⁽¹⁾ et de M. Claisen ⁽²⁾.

Nous nous sommes rendu compte que le procédé de ces auteurs, qui consiste à partir des cétones $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$, où R et R' sont constitués par des radicaux aromatiques, ne permet pas d'obtenir les produits désirés.

En effet, nous avons établi ⁽³⁾ que les différentes opérations que comporte la méthode Darzens-Claisen n'aboutissent, dans les conditions où nous avons opéré, qu'à l'obtention des acides acétiques *bb*-bisubstitués correspondant aux aldéhydes que nous nous proposons de préparer.

Nous nous trouvons dès lors en présence d'une exception à la méthode précitée, et l'intérêt qu'offrait cette exception nous a déterminé à l'approfondir. L'étude de ladite exception constituera la première Partie du présent Mémoire.

Etant donnés les résultats très divergents fournis par la méthode Darzens-Claisen selon qu'on met en réaction des cétones exclusivement aromatiques ou des cétones hémicycliques, nous avons voulu nous rendre compte de la façon dont se comporteraient des cétones hémicy-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1214.

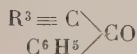
⁽²⁾ *Berichte*, t. I, 1905, p. 704.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1^{er} sem. 1909, p. 417.

cliques dans lesquelles le radical gras contient 1^{at} de carbone quaternaire.

La préparation de ces cétones a été tout récemment publiée par MM. Haller et Bauer (1).

L'expérience nous a appris que des cétones de la constitution suivante



auxquelles on fait subir les traitements de la méthode Darzens-Claisen, fournissent les aldéhydes acétiques bisubstituées correspondantes



La troisième Partie de notre travail sera consacrée à l'étude de la condensation avec le camphre des aldéhydes acétiques bisubstituées à radicaux hémicycliques.

Enfin dans la quatrième Partie nous étudierons différentes réactions obtenues avec les éthers glycidiques.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute direction de M. le professeur Haller. Nous nous faisons le plus agréable devoir, avant d'entrer dans le détail des expériences, d'adresser à notre cher et vénéré Maître l'expression de notre profonde reconnaissance ainsi que tous nos remerciements pour les savants conseils qu'il a bien voulu nous donner au cours de l'exécution de ce travail.

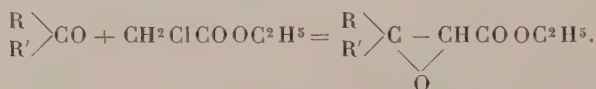
(1) HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1^{er} sem. 1909, p. 70.

PREMIÈRE PARTIE.

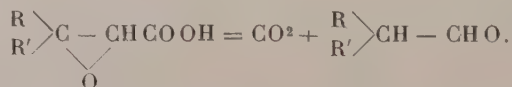
CONDENSATION AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE DES
CÉTONES $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle \text{CO}$ DANS LESQUELLES R ET R' SONT DES
RADICAUX AROMATIQUES.

Considérations générales.

Darzens ⁽¹⁾, en condensant l'acétophénone et ses homologues hémicycliques avec l'éther monochloracétique au moyen de l'éthylate de sodium sec, a obtenu des éthers glycidiques, selon la réaction



Ces éthers saponifiés fournissent des sels de sodium très stables. La solution aqueuse de ces sels traitée par un acide minéral donne des acides glycidiques peu stables qui se décomposent facilement en aldéhydes et gaz carbonique



Claisen ⁽²⁾ a effectué plus tard la même réaction, mais en employant comme agent de condensation l'amidure de sodium. Il est arrivé au même résultat.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1214.

⁽²⁾ *Berichte*, t. I, 1905, p. 704.

Dans les recherches que nous avons entreprises, nous avons fait usage d'amidure de sodium. L'emploi de cet agent de condensation se justifie par le maniement plus commode, la facilité d'obtention et la conservation de ce produit. Outre ces avantages, l'amidure de sodium a donné entre nos mains des rendements sensiblement supérieurs à ceux obtenus au moyen de l'éthylate de sodium sec.

CONDENSATION DE LA BENZOPHÉNONE
AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE.

Produits employés.

Benzophénone.....	250 ^g
Éther monochloracétique.....	170
Amidure de sodium.	45
Éther anhydre	500

La benzophénone, l'éther monochloracétique et l'éther ont été introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'amidure de sodium finement pulvérisé a été introduit peu à peu en maintenant le ballon dans l'eau glacée, afin d'éviter une trop vive ébullition de l'éther. L'adduction d'amidure terminée, le mélange a été maintenu à la température ambiante pendant 3 jours, et agité de temps en temps. Le produit de la réaction a ensuite été décomposé en le versant dans de l'eau glacée, extrait à l'éther, séché sur du sulfate de sodium anhydre, puis distillé dans le vide.

De 175° à 190° sous 20^{mm}, il passe de la benzophénone inaltérée; de 190° à 205° un mélange d'éther glycidique et de benzophénone, et de 205° à 212°, l'éther glycidique brut.

Ce dernier redistillé passe à 209°-210° sous 18^{mm}.

Nous avons obtenu 165^g d'éther glycidique, soit 45 pour 100 du rendement théorique.

Cristallisé de l'alcool, cet éther fond à 47°.

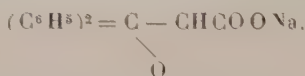
Ce point de fusion est très voisin de celui de la benzophénone, mais un mélange de ces deux produits fond quand on l'écrase sur une assiette poreuse. L'analyse montre qu'il s'agit bien de l'éther glycidique.

	I.	II.
Poids de substance	0,297	0,2395
» CO ²	0,8342	0,6695
» H ² O	0,1603	0,128

	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	76,60	76,24
H pour 100.....	6,03	5,97

	Calculé pour	
	C ¹³ H ¹⁰ O.	C ¹⁷ H ¹⁶ O ³ .
C pour 100.....	85,71	76,12
H pour 100.....	5,49	5,97

Saponification de l'éther diphenylglycidique



Darzens, pour saponifier ses éthers glycidiques, dissout la quantité théorique de soude dans la plus petite quantité d'eau possible, ajoute l'éther glycidique et chauffe au bain-marie. Ce procédé ne donne que de très mauvais rendements quand on opère avec des éthers glycidiques dans lesquels les radicaux R et R' sont cycliques.

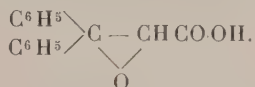
Nous avons procédé de la façon suivante : On dissout la quantité théorique de sodium dans l'alcool absolu, on ajoute l'éther glycidique, puis la quantité théorique d'eau. Le sel de sodium qui se précipite est essoré et lavé à l'éther. On le purifie ensuite par dissolution dans le moins d'eau chaude possible, et précipitation par une grande quantité d'alcool et d'éther. Il se présente alors,

sous la forme de petites lamelles blanches se réduisant en poudre par dessiccation.

Le dosage du sodium a donné les résultats suivants :

Poids de substance	2,165	
Poids de NaCl trouvé.....	0,476	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹⁵ H ¹¹ O ⁵ Na.
Na pour 100	8,64	8,77

Obtention de l'acide diphénylglycidique



Le sel de sodium dissous dans l'eau est traité par la quantité calculée d'acide sulfurique à 10 pour 100. Lorsqu'on opère à froid, l'acide glycidique précipité ne tarde pas à se prendre en une masse assez compacte formée de très fines aiguilles blanches. Si la précipitation a lieu vers 50°-60°, on obtient une huile qui se prend en masse par refroidissement. L'acide obtenu essoré, lavé et séché, est mis à cristalliser dans la benzine ou dans l'éther. Sa solubilité dans l'eau est assez forte pour qu'on puisse le faire cristalliser dans cet agent de dissolution; on obtient dans ce cas de très fines aiguilles.

Propriétés de l'acide diphénylglycidique. — Cet acide, un peu soluble dans l'eau, très soluble dans la benzine et l'éther, se présente, suivant le dissolvant, sous la forme d'aiguilles ou de cristaux blancs.

Point de fusion. — Le point de fusion de cet acide, pris en opérant dans un tube effilé, est de 85°; mais si l'on met cet acide sur un bloc Maquenne chauffé à 70°, il fond, se resolidifie et ne refond plus qu'à 116°. Ce fait

nous a amené à vérifier si cet acide fondant à 70° - 116° , ne contenait pas d'eau de cristallisation. Dans ce but, nous avons introduit une quantité connue de cet acide dans un cristalliseur placé dans un dessiccateur à vide, et nous avons pesé tous les jours le cristalliseur.

Poids du cristalliseur vide.	Poids		Perte de poids.
	du cristalliseur plein.	de substance.	
20-3,925.	20-1,470.	2,455.	
Après 24 heures.....	1,571	2,254	0,101
» 3 jours.....	1,6335	2,2915	0,1635
» 5 ».....	1,638	2,287	0,168

Cette perte d'eau correspond à un pourcentage de 6,84 d'eau, le pourcentage théorique étant de 6,98 pour $1 \text{ H}^2\text{O}$.

Dans un deuxième essai nous avons chauffé l'acide à 90° pendant une heure le quatrième jour.

Poids du cristalliseur vide	Poids		Différence.
	du cristalliseur plein	de substance	
30-6,2485.	30-2,904.	3,3445.	
Après 24 heures.....	30-3,0635	3,185	0,1595
» 48 ».....	30-3,0965	3,152	0,1925
» 3 jours.....	3,103	3,1455	0,1990
» 4 ».....	3,1065	3,1420	0,2025
» chauffé à 90° 5 ^e jour.	3,1355	3,113	0,2315

	Trouvé.	Théorie.
Soit en pour 100 d'eau.....	6,92	6,98

Analyse de l'acide glycidique fondant à 116° .

	I.	II.
Poids de substance.....	0,3095	0,1935
» CO^2	0,8475	0,5306
» H^2O	0,135	0,0913

	I.	II.	Calculé pour $C^{15}H^{12}O^2$.
C pour 100.....	74,68	74,78	75
H pour 100.....	4,88	5,27	5

Analyse de l'acide glycidique fondant à 70°-116°.

Poids de substance	0,2193
» CO^2	0,5585
» H^2O	0,1106

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{12}O^3H^2O$.
C pour 100.....	69,45	69,76
H pour 100.....	5,64	5,42

Ce dernier corps s'obtient assez difficilement exempt d'eau d'interposition, sans rien perdre de son eau de cristallisation.

Décomposition de l'acide diphenylglycidique. — Lorsqu'on maintient au bain-marie cet acide en présence d'acide sulfurique dilué, on ne remarque aucun dégagement d'acide carbonique. Après 2 à 3 heures de chauffe, on peut extraire l'acide glycidique et l'on constate qu'il n'a nullement été altéré.

Pour décomposer cet acide dans le but d'obtenir l'aldéhyde diphenylacétique, nous avons eu recours à la distillation dans le vide. L'acide glycidique s'est en effet décomposé; il y a eu départ d'un gaz que nous avons reconnu être de l'oxyde de carbone, et vers 260° sous 25^{mm} il a distillé un liquide rougeâtre qui a cristallisé immédiatement.

Purifié par cristallisation dans la benzine, ce corps fond à 146°. C'est un corps blanc, soluble dans le carbonate de sodium; par conséquent c'est un acide.

Analyse.

	I.	II.	
Poids de substance	0,280	0,2214	
» CO ²	0,817	0,642	
» H ² O	0,1505	0,1152	
			Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ² .
C pour 100	79,58	79,08	79,25
H pour 100	6,01	5,82	5,66

Détermination de la grandeur moléculaire.

Poids de substance	0,564	
Poids de la benzine	20,15	
Abaissement du point de congélation ..	0°,67	
		Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ² .
	Trouvé.	
Poids moléculaire	204,7	212

Le point de fusion, l'analyse, la détermination du poids moléculaire de cet acide nous ont montré qu'il répondait à la constitution de l'acide diphénylacétique.

Pour nous assurer de la décomposition quantitative de l'acide glycidique en acide diphénylacétique et oxyde de carbone, nous avons dosé volumétriquement l'oxyde de carbone dégagé. Nous avons employé à cet effet un petit tube à combustion, parcouru par un courant de gaz carbonique, et relié à l'appareil servant au dosage de l'azote. En chauffant modérément, la décomposition s'est effectuée et nous avons recueilli le gaz dégagé. Ce gaz brûle avec une flamme bleu pâle; il est totalement absorbé par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique.

Résultats du dosage.

	I.	II.
Poids de substance	0,2335	0,291
Volume du gaz dégagé.....	20 ^{cm³} , 7	25 ^{cm³} , 2
Température	18°	17°
Pression.....	768 ^{mm}	768 ^{mm}
Volume à 0°.....	19 ^{cm³} , 46	23 ^{cm³} , 47
Poids de l'oxyde de carbone dégagé.	0 ^g , 0245	0 ^g , 02955

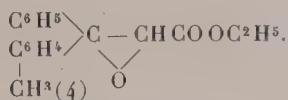
Pourcentage de CO dans l'acide glycidique. 11,6 pour 100

	I.	II.
Pourcentage trouvé.....	10,5	10,15

En présence de ce résultat nous avons répété la condensation de la benzophénone avec l'éther monochloracétique, en modifiant les conditions de l'expérience, dans le but d'essayer d'obtenir la diphenylacétaldéhyde.

Nous avons tout d'abord opéré au sein de la benzine à chaud; puis nous avons augmenté les quantités d'amidure de sodium, celles d'éther monochloracétique, et simultanément la proportion de ces deux produits. Enfin, nous avons opéré la condensation au moyen de l'éthylate de sodium sec, dans les conditions strictes indiquées par M. Darzens. Toutes ces modifications ne nous ont pas conduit à l'obtention de l'aldéhyde et n'ont eu pour résultat que d'abaisser le rendement en éther glycidique.

CONDENSATION DE LA *p*-TOLYLPHÉNYLCÉTONE
AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE



En présence des résultats que nous venons de mentionner, il nous a semblé intéressant de nous rendre compte, si cette formation d'acides acétiques substitués

était générale, lorsqu'on emploie des cétones ayant leurs deux radicaux cycliques.

Nous avons opéré avec la paratolylphénylcétone. Voici un exemple de cette condensation.

160^g de cette cétone ont été condensés avec 130^g d'éther monochloracétique au moyen de 42^g d'amidure de sodium au sein de 300^g d'éther sec.

Nous avons, après addition de l'amidure de sodium, maintenu pendant 3 jours le mélange à la température du laboratoire. Après décomposition par l'eau, extraction à l'éther, évaporation de ce dissolvant, la distillation du produit dans le vide nous a donné les résultats suivants.

Cétone régénérée.....	185 à 210	°	°	sous 18 ^{mm}
Mélange de cétone et d'éther glycidique...	210 à 223	»		
Éther glycidique.....	223 à 227	»		

Le mélange redistillé ainsi que la troisième fraction nous ont donné 51^g d'éther glycidique pur.

Le rendement en éther glycidique est donc de 22 pour 100 du rendement prévu par la théorie.

Analyse.

Poids de substance.....	0,1835	
» CO ²	0,5140	
» H ² O.....	0,1073	
	Calculé	
	pour	
	C ¹⁸ H ¹⁸ O ³ .	
	Trouvé.	
C pour 100.....	76,38	76,6
H pour 100.....	6,54	6,38

Propriétés de l'éther p-tolylphénylglycidique. — Ce corps, que nous n'avons pu obtenir à l'état cristallisé, se présente sous la forme d'un liquide visqueux jaune. Il bout à 225° sous 18^{mm}. Il a une densité de 1,12 à 0°.

L'éther tolylphénylglycidique est soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, la benzine.

Saponification de l'éther tolylphénylglycidique. — Les 51^g d'éther glycidique, obtenus dans la réaction précédente, ont été saponifiés avec 4,20 de sodium en solution dans de l'alcool absolu, solution à laquelle on a ensuite ajouté 3,30 d'eau.

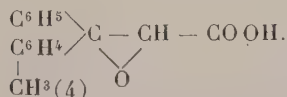
On a recueilli 47^g de sel de sodium. Ce sel a été purifié par cristallisation.

Propriétés. — Il cristallise sous forme de petites paillettes blanches qui se résolvent en une poudre par dessiccation. Très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu froid, ce sel est insoluble dans l'éther.

Le dosage du sodium a fourni :

Poids de substance.....	0,1895	
Poids de NaCl.....	0,3959	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹⁶ H ¹³ O ³ Na.
Na pour 100	8,21	8,33

Acide *p*-tolylphénylglycidique



L'acide a été mis en liberté de son sel de sodium, au moyen de la quantité calculée d'acide sulfurique à 10 pour 100. Après avoir essoré l'acide précipité, nous l'avons desséché et fait cristalliser dans la benzine.

Analyse.

Poids de substance	0,212
» CO ²	0,586
» H ² O	0,106

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^3$.
C pour 100.....	75,39	75,59
H pour 100.....	5,72	5,51

Propriétés de l'acide p-tolylphénylglycidique. — Il se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 134° , peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et la benzine, très solubles dans l'éther.

Décomposition de l'acide p-tolylphénylglycidique. — Pas plus que l'acide diphénylglycidique, l'acide p-tolylphénylglycidique ne s'est décomposé à la température du bain-marie, en présence d'acide sulfurique dilué. En le soumettant à la distillation dans le vide, il s'est dégagé de l'oxyde de carbone et nous avons recueilli un produit acide qui a passé à 234° sous 24^{mm} . Purifié par cristallisation dans la benzine, le corps obtenu fond à 115° .

Analyse.

Poids de substance	0,2076	
» CO^2	0,607	
» H^2O	0,1195	
		Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$.
C pour 100.....	79,74	79,645
H pour 100	6,43	6,195

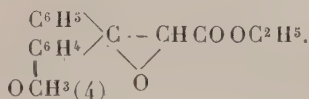
L'analyse correspond bien aux chiffres prévus par la théorie pour l'acide phényl-p-tolylacétique. Le point de fusion de 115° est identique à celui obtenu par Zincke (1) en traitant un mélange d'acide phénylbromoacétique et de toluène par la poudre de zinc.

(1) ZINCKE, *Berichte*, t. X, p. 996.

CONDENSATION DE L'ANISYLPHÉNYLCÉTONE
AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE.

Nous avons soumis aux mêmes réactions l'anisylphénylcétone, et avons également obtenu l'acide acétique substitué et non l'aldéhyde.

Préparation de l'éther anisylphénylglycidique



Dans l'une de nos réactions nous avons employé les quantités suivantes :

Anisylphénylcétone...	160 ^g
Éther monochloracétique	85
Éther anhydre.....	400
Amidure de sodium	30

Nous avons effectué l'adduction d'amidure en refroidissant, et nous avons chauffé un peu le mélange le deuxième jour. Le quatrième jour nous avons décomposé par l'eau le produit de la réaction et opéré son extraction à l'éther.

Après avoir chassé l'éther, la distillation dans le vide nous a donné les résultats suivants :

130^g ont distillé jusqu'à 230° sous 20^{mm} (cétone régénérée); puis 30^g de 230° à 245°. Par redistillation nous avons obtenu 12^g passant à 230°-240° sous 20^{mm}, et 16^g passant à 240° sous 20^{mm}.

Cette quantité d'éther glycidique obtenue représente un rendement de 7,11 pour 100.

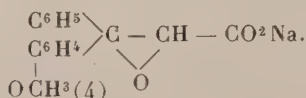
Analyse.

Poids de substance	0,194
» CO ²	0,5135
» H ² O	0,1086

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ .
C pour 100.....	72,19	72,48
H pour 100	6,26	6,04

Propriétés. — Liquide visqueux jaune foncé, distillant très mal; soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Point d'ébullition: 240° sous 20^{mm}. Densité à 0° : 1,16.

Saponification de l'éther anisylphénylglycidique



Les 16^g d'éther glycidique ont été saponifiés avec 1^g, 3 de sodium en solution dans l'alcool absolu, solution à laquelle on a ensuite ajouté 1^g d'eau.

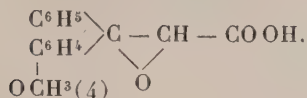
Le précipité compact formé a été purifié par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool et l'éther.

Dosage du sodium.

Poids de substance.....	2,074	
Poids de NaCl.....	0,3915	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹⁶ H ¹³ O ⁴ Na.
Na pour 100.....	7,42	7,87

Propriétés. — Lamelles blanches, se réduisant en poudre par dessiccation. Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Acide phénylanisylglycidique



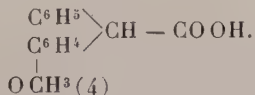
Par précipitation au moyen de l'acide sulfurique la solution du sel de sodium nous a donné l'acide glycidique correspondant. Cet acide après dessiccation a été purifié par cristallisation dans la benzine.

Analyse.

Poids de substance	0,223	
» CO ²	0,5805	
» H ² O	0,1045	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹⁶ H ¹⁴ O ⁴ .
C pour 100	70,99	71,12
H pour 100	5,24	5,18

Propriétés. — Il se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 110°, solubles dans l'alcool, la benzine; très solubles dans l'éther. Par l'action de la chaleur il se décompose en oxyde de carbone et acide phénylanisylacétique.

Acide phénylanisylacétique



En distillant dans le vide l'acide anisylphényl glycidique, nous avons obtenu un corps à réaction acide.

Cet acide a été purifié par cristallisation dans la benzine.

L'analyse correspond à la formule de l'acide phénylanisylacétique.

Analyse.

Poids de substance	0,1735
» CO ²	0,474
» H ² O	0,0945

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ¹¹ O ³ .
C pour 100.....	74,51	74,38
H pour 100	6,09	5,78

Propriétés. — Cet acide cristallise très difficilement; nous avons obtenu dans un mélange de benzine et d'éther des cristaux fondant à 100°, qui sont solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther.

L'exposé de ces expériences montre que lorsque dans la réaction Darzens-Claisen on substitue les diarylcétone aux cétones hémicycliques, on obtient des acides glycidiques beaucoup plus stables, qui perdent par distillation CO au lieu de CO², et donnent des acides acétiques ββ substitués au lieu d'aldéhydes, fait qui peut être généralisé pour ce genre d'acides glycidiques.

D'autre part, nous avons constaté que plus on s'élève dans la série, plus les rendements en éther glycidique faiblissent, de sorte que nous avons dû répéter un très grand nombre de fois nos expériences, afin d'avoir suffisamment de produits pour continuer notre étude.

Avec la benzophénone les rendements varient entre.....	40 et 45 pour 100
Avec la <i>p</i> .tolylphénylcétone les rendements varient entre.....	18 et 22 »
Avec l'anisylphénylcétone les rendements varient entre.....	5 et 8 »



DEUXIÈME PARTIE.

CONDENSATION AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE DES
CÉTONES A RADICAUX HEMICYCLIQUES, LE RADICAL GRAS
CONTENANT UN ATOME DE CARBONE QUATERNAIRE.

Préparation des cétones du type
$$\begin{array}{c} R^3 \equiv C \\ R' \end{array} \rangle CO. \quad —$$

MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾ ont indiqué un procédé d'obtention de ces cétones.

Ces auteurs, en remplaçant la potasse, qu'employait Nef, par l'amidure de sodium, ont réussi à obtenir toute une série de trialcoylcétones.

La cétone qu'on désire alcoyler est traitée par l'amidure de sodium, au sein de l'éther ou de la benzine, à la température d'ébullition de ces solvants. On ajoute alors, à la cétone sodée, le bromure ou l'iodure alcoolique qu'on désire fixer sur la molécule. On peut, par ce procédé, préparer des mono-, di- et trialcoylcétones.

Préparation de la triméthylacétophénone. — Nous avons, tout d'abord, préparé cette cétone en partant de l'acétophénone, la sodant et la méthylant à trois reprises. Les points d'ébullition des mono-, di- et triméthylacétophénone étant très voisins, nous avons obtenu un produit qui, tout en passant à point fixe, contenait encore un peu des termes inférieurs, quoique nous eussions employé pour la distillation une très forte colonne.

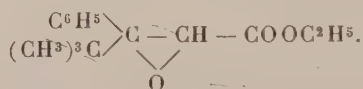
Nous avons essayé de séparer la triméthylacétophénone au moyen de son oxime; MM. Haller et Bauer ont

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1^{er} sem. 1909, p. 70.

en effet établi que lorsqu'on fait agir le sel de Crismer sur un mélange de mono-, di- et triméthylacétophénone, la triméthylacétophénone seule donne une oxime. Malheureusement, la régénération de la cétone ne se faisant qu'avec des rendements de 33 pour 100, nous avons dû renoncer à prendre comme matière première l'acétophénone.

Nous nous sommes adressé à l'isopropylphénylcétone qui, sodée et méthylée, nous a donné un produit pur.

CONDENSATION DE LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE
AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE



Nous avons condensé 175^g de triméthylacétophénone avec 140^g d'éther monochloracétique, au moyen de 44^g d'amidure de sodium, en opérant au sein de 350^g d'éther anhydre. Nous avons ajouté l'amidure peu à peu et en refroidissant, après 3 jours de contact, nous avons extrait et distillé.

Par distillation dans le vide nous avons régénéré 145^g de cétone, et obtenu 22^g d'éther glycidique passant de 165° à 170° sous 20^{mm}.

Le rendement pour cette opération est donc de 7,8 pour 100.

Dans toutes les condensations que nous avons faites avec cette cétone, les rendements n'ont guère dépassé 8 pour 100 du rendement théorique.

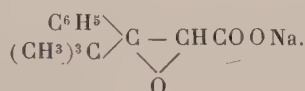
Analyse.

	I.	II.
Poids de substance	0,1874	0,1932
» CO ²	0,4975	0,5121
» H ² O	0,1382	0,145

	I.	II.	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ O ³ .
C pour 100.....	72,4	72,29	72,58
H pour 100.....	8,25	8,39	8,06

Propriétés. — Liquide légèrement jaune, assez fluide, de densité 1,056 à 0°. Point d'ébullition 166° sous 18mm. Soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Saponification de l'éther glycidique

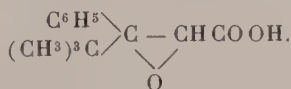


Nous avons dissous 2^g de sodium dans l'alcool absolu, ajouté 22^g d'éther glycidique, puis 1^g,6 d'eau; nous avons ainsi obtenu 19^g de sel de sodium. Produit blanc cristallin au moment de la précipitation, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Dosage du sodium.

Poids de substance	1,756	
Poids de Nall.....	0,4202	
		Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ O ³ Na.
	Trouvé.	
Na pour 100.....	9,4	9,5

Acide tertiaire butyl-phénylglycidique



L'acide a¹ été précipité de son sel de sodium au moyen de l'acide sulfurique dilué. Après dessiccation, il a été purifié par cristallisation dans l'éther.

	I.	II.	
Poids de substance	0,1633	0,1640	
» CO ²	0,4245	0,426	
» H ² O	0,1085	0,109	
			Calculé
			pour
	I.	II.	C ¹³ H ¹⁶ O ³ .
C pour 100.....	70,89	70,84	70,91
H pour 100.....	7,432	7,435	7,21

Propriétés. — Corps cristallisé blanc. Après séchage à l'air, puis dans un dessiccateur à chlorure de calcium, cet acide fond à 60°, se resolidifie et refond à 123°. Une portion 0,6 de cet acide mise dans le vide sulfurique pendant 6 jours a perdu 0,0425 d'eau, soit en pour 100 7,08. La perte de poids correspondant à une molécule d'eau de cristallisation est de 7,5 pour 100. L'acide tertiaire butyl-phénylglycidique est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine.

Décomposition de l'acide tertiaire butyl-phénylglycidique. — Quand on procède à la distillation de cet acide dans un bon vide (12^{mm}) et sur de petites quantités (1^g à 2^g), l'acide glycidique passe inaltéré à la distillation. Son point de fusion est alors de 124°-125°.

Analyse du produit distillé.

Poids de substance	0,1028	
» CO ²	0,390	
» H ² O	0,1505	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹³ H ¹⁶ O ³ .
C pour 100.....	70,67	70,91
H pour 100.....	7,64	7,21

Pour décomposer cet acide, nous l'avons chauffé à 200°-210° à la pression ordinaire. Nous avons constaté

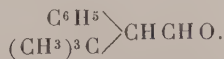
qu'il perd de l'acide carbonique, que nous avons recueilli en le faisant barboter dans de la potasse. Dans un premier essai fait sur 0,6 d'acide glycidique nous avons trouvé 0,11 d'acide carbonique au lieu de 0,13; dans un second essai exécuté sur 1,4 d'acide, nous avons recueilli 0,26 au lieu de 0,3 prévus par la théorie. Ces légères différences tiennent à ce qu'une partie de l'acide glycidique en distillant au-dessus de la surface de chauffe échappe à la décomposition.

Le produit résultant de cette décomposition passe à 118°-120° sous 18^{mm}. Le corps distillé, qui est liquide, ne présente pas les caractères d'un acide; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, donne un dérivé bisulfite, une semicarbazone. Ce liquide présente donc les caractères d'une aldéhyde.

Analyse.

Poids de substance	0,1928	
» CO ²	0,5772	
» H ² O	0,1607	
		Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O.
	Trouvé.	
C pour 100	81,65	81,82
H pour 100	9,33	9,09

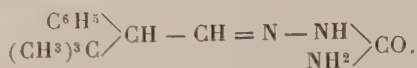
Propriétés de l'aldéhyde tertiaire butyl-phénylacétique.



Liquide à peine teinté de jaune, distillant à 122° sous 23^{mm}.

Cette aldéhyde est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et donne une semicarbazone.

Semicarbazone de la tertiaire butyl-phénylacétaldéhyde



Nous avons employé

Aldéhyde	3 ^g
Chlorhydrate de semicarbazide	1,8
Acétate de sodium.....	1,4

Nous avons dissous le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium dans le moins d'eau possible, ajouté l'aldéhyde, puis de l'alcool jusqu'à dissolution de l'aldéhyde.

Nous avons ainsi obtenu la semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 204°.

Analyse.

Poids de substance	0,1957	
» CO ²	0,4798	
» H ² O.....	0,147	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹³ H ¹⁹ ON ³ .
C pour 100....	66,72	66,95
H pour 100	8,40	8,15

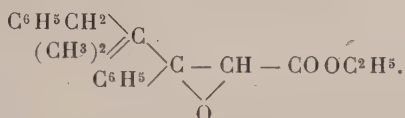
Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1975	
Volume du gaz lu sur l'eau à 15°.....	30 ^{cm} ³ , 8	
Hauteur barométrique à 17°.....	747 ^{mm}	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹³ H ¹⁹ ON ³ .
N pour 100.....	17,81	18,02

CONDENSATION DE LA BENZYL MÉTHYLACÉTOPHÉNONE
AVEC L'ÉTHÉR MONOCHLORACÉTIQUE.

Cette cétone a été préparée et décrite par MM. Haller et Bauer (1).

Ether benzyldiméthylméthanephénylglycidique



Proportions employées.

Benzyldiméthylacétophénone,...	222 ^g	E 205°-206° sous 23 ^{mm}
Amidure de sodium	36,5	
Éther monochloracétique	115	
Éther sec	350	

Nous avons ajouté l'amidure de sodium peu à peu, et en refroidissant. Après 3 jours de contact à la température du laboratoire, le mélange a été traité par l'eau, et les produits obtenus par extraction à l'éther, distillés dans le vide. A la distillation, nous avons régénéré 200^g de cétone passant de 204° à 220° sous 22^{mm}; et 6^g d'un mélange passant de 220° à 240° sous 22^{mm}. L'éther glycidique cristallisant bien, nous avons pu l'extraire du mélange par cristallisation dans l'alcool.

Dans un second essai nous avons obtenu 9^g de mélange, 220°-240° en opérant sur 200^g de cétone. Nous avons ainsi obtenu à partir de 422^g de cétone 15^g de mélange qui ont donné 10^g de produit pur, soit un rendement de 1,74 pour 100 du rendement théorique.

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIX, 2^e sem. 1909, p. 5.

Analyse.

Poids de substance	0,1840	
» CO ²	0,5265	
» H ² O	0,1298	
		Calculé pour C ²¹ H ²⁴ O ³ .
	Trouvé.	
C pour 100.....	78,04	77,78
H pour 100.....	7,8	7,5

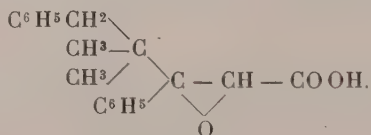
Propriétés. — Corps cristallisé blanc fondant à 101°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Sel de sodium de l'acide benzyldiméthylméthane-phénylglycidique.

Par saponification de 8^g d'éther glycidique au moyen de 0,57 de sodium et 0,45 d'eau, nous avons obtenu 6,5 de sel de sodium.

Corps cristallisé blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques.

Acide benzyldiméthylméthane phénylglycidique.



Le sel de sodium, traité par l'acide sulfurique dilué, a donné l'acide glycidique, que nous avons fait cristalliser dans la benzine.

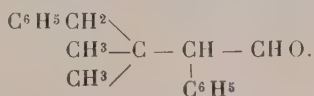
Analyse.

Poids de substance	0,1856	
» CO ²	0,523	
» H ² O	0,115	
		Calculé pour C ¹⁹ H ²⁰ O ³ .
	Trouvé.	
C pour 100.....	76,85	77,03
H pour 100	6,93	6,75

Propriétés. — Corps blanc fondant à 175°, soluble dans les solvants organiques.

Décomposition. — Nous avons décomposé cet acide en le chauffant pendant 30 minutes à la température de 250°, sous la pression atmosphérique. Nous avons ainsi obtenu une aldéhyde comme dans le cas de l'acide tertiaire butyl-phénylglycidique.

Aldéhyde benzyldiméthylmétanephénylacétique.



Analyse.

Poids de substance.....	0,1695	
» CO ²	0,531	
» H ² O	0,1175	
		Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O.
	Trouvé.	
C pour 100.....	85,44	85,71
H pour 1000.....	7,75	7,93

Propriétés. — Cette aldéhyde qui bout à 205° sous 12^{mm} peut être obtenue à l'état cristallisé; elle fond à 61° et est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

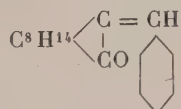
Les résultats que nous venons de relater établissent que l'analogie observée par MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾, entre les trialcoylcétones et les diarylcétones dans l'action de l'amidure de sodium sur ces produits, ne se poursuit pas dans la condensation glycidique.

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 1270.

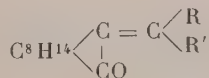
TROISIÈME PARTIE.

Dans cette partie de notre travail nous nous occuperons des produits de condensation que donnent avec le camphre les aldéhydes acétiques bisubstitués à radicaux hémicycliques.

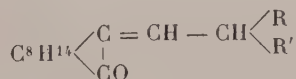
M. Haller ⁽¹⁾ a effectué, en 1891, la condensation de la benzaldéhyde et de ses analogues avec le camphre sodé; il a ainsi obtenu le benzylidèncamphre



Cette réaction, qui a été appliquée à un très grand nombre de cas, a pu être étendue aux cétones $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \text{CO}$ dans lesquelles R et R' sont aromatiques. On obtient ainsi des corps de la forme



Nous aurions voulu étudier les modifications apportées aux propriétés de ces corps par l'introduction d'un CH dans la formule. C'est dans ce but que nous avons commencé nos recherches et nous espérons obtenir les corps de la forme



par condensation du camphre sodé avec les aldéhydes acétiques $\beta\beta$ -diaryl substitués.

⁽¹⁾ HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22.

N'ayant pu, ainsi que nous l'avons exposé, obtenir les aldéhydes diarylacétiques, nous avons préparé des produits de condensation de la forme ci-dessus, mais dans lesquels les radicaux sont hémicycliques.

M. Haller ⁽¹⁾, dans ses premières recherches, employa le sodium pour préparer le camphre sodé. Dans cette réaction le sodium a l'inconvénient de réduire une partie du camphre, et l'on obtient du camphre sodé et du bornéol sodé qui réagissent tous deux sur l'aldéhyde.

M. Haller a, par la suite, fait usage d'amidure de sodium.

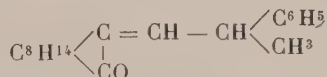
Les premières condensations que nous avons faites ont été effectuées au sein de l'éther. A la température d'ébullition de l'éther, l'amidure de sodium réagit difficilement sur le camphre; malgré l'emploi d'un grand excès de ce dernier corps, il reste toujours de l'amidure non transformé. Quand, dans ces conditions, on introduit l'aldéhyde, la condensation s'effectue très mal, et l'on n'a que de mauvais rendements. Nous avons ensuite essayé de préparer un excès de camphre sodé, de le décanter à l'abri de l'air, et d'ajouter l'aldéhyde. Les rendements n'ont pas été sensiblement meilleurs. Quelque précaution que l'on prenne, qu'on évapore l'éther après décantation ou qu'on opère dans un courant d'hydrogène, on constate toujours la présence d'ammoniac.

Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats, tant au point de vue des rendements qu'au point de vue de la simplicité des manipulations, est celui qui consiste à opérer au sein du toluène. En opérant à l'ébullition, le camphre se sode en une demi-heure, et au bout d'une heure on n'a plus aucun dégagement d'ammoniac. Ce moyen permet d'employer les quantités théoriques de camphre et d'amidure par rapport à l'aldé-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1139; *Bull. Soc. chim.*, 1^{re} série, 1904, p. 124.

hyde. Il a, en outre, l'avantage de ne pas nécessiter d'entraîner à la vapeur d'eau, opération qui fait perdre l'aldéhyde non condensée, et qui décompose une partie du produit de condensation. C'est ce procédé que nous avons employé dans les dernières condensations que nous avons effectuées.

PRÉPARATION DU $\beta\beta$ -PHÉNYLMÉTHYLÉTHYLIDÈNE-CAMPBRE



L'aldéhyde hydratropique a été préparée par la méthode Darzens ⁽¹⁾-Claisen ⁽²⁾.

Nous avons préparé du camphre sodé à partir de

Camphre	45 ^g
Amidure de sodium.....	9,5
Éther.....	300

Nous avons chauffé 4 heures, puis ajouté 35^g d'aldéhyde, nous avons encore maintenu l'ébullition durant 4 heures. Nous avons ensuite traité par l'eau, extrait à l'éther, entraîné l'excès de camphre à la vapeur d'eau et distillé dans le vide. Nous avons obtenu 12^g de produit passant à 202° — 203° sous 11^{mm} et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Analyse.

Poids de substance.....	0,2673	
» CO ²	0,8322	
» H ² O.....	0,2185	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹⁹ H ²⁴ O.
C pour 100.....	84,91	85,07
H pour 100.....	9,14	8,95

(1) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1214.

(2) CLAISEN, *Berichte*, t. I, 1905, p. 704.

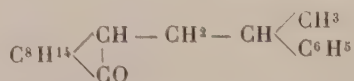
Détermination du pouvoir rotatoire.

Solution alcoolique à 15°.

Poids de substance.....	2,4185
Volume d'alcool	50 ^{cm} ³
Déviatiun pour un tube de 10 ^{cm} . $[\alpha]_D = +$	6° 6'
Pouvoir rotatoire..... $[\alpha]_D = +$	126° 6'

Propriétés. — Liquide jaune, épais, bouillant à 202°–203° sous 11^{mm}. Soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

PRÉPARATION DU $\beta\beta$ -PHÉNYLMÉTHYLÉTHYLCAMPBRE



20^g de produit de condensation ont été hydrogénés au moyen de 350^g d'amalgame de sodium à 3 pour 100 au sein de l'alcool, en chauffant au bain-marie et maintenant la solution acide par addition d'acide acétique.

Le produit obtenu a distillé à 188°–189° sous 11^{mm}. C'est également un liquide, d'une teinte jaune beaucoup plus claire que celle du produit de condensation.

Analyse.

Poids de substance	0,2496	
» CO ²	0,7742	
» H ² O.....	0,2145	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹⁹ H ²⁶ O.
C pour 100.....	84,57	84,44
H pour 100	9,61	9,69

Détermination du pouvoir rotatoire.

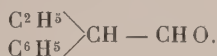
Solution alcoolique à 15°.

Poids de substance	3,6695
Volume d'alcool	50 ^{cm} ³
Déviatiun pour un tube de 1 ^{dm} . $[\alpha]_D = +$	2° 53'
Pouvoir rotatoire..... $[\alpha]_D = +$	39° 14'

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE ÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

— M. Claisen (1) a préparé l'éther éthylphénylglycidique, ainsi que le sel de sodium de l'acide éthylphénylglycidique, mais il n'a pas mentionné l'aldéhyde éthylphénylacétique. Nous signalerons que c'est dans la condensation de l'éthylphénylcétone avec l'éther monochloracétique que nous avons obtenu les meilleurs rendements. Ils se sont élevés à 68 pour 100.

ALDÉHYDE ÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE



Le sel de sodium obtenu par saponification de l'éther glycidique, a donné un acide glycidique instable. En le chauffant au bain-marie il a été entièrement transformé en aldéhyde.

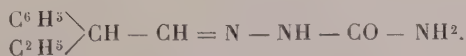
210^g de sel de sodium ont donné 97^g d'aldéhyde passant à 106° sous 18^{mm}.

Analyse.

Poids de substance.....	0,2135	
» CO ²	0,632	
» H ² O.....	0,159	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹⁰ H ¹² O.
C pour 100.....	80,85	81,08
H pour 100.....	8,35	8,10

Propriétés. — Liquide presque incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 106°-107° sous 18^{mm}. Soluble dans les divers solvants organiques et donnant une semicarbazone.

SEMICARBAZONE DE L'ÉTHYLPHÉNYLACÉTALDÉHYDE



Elle a été obtenue en dissolvant 3^g de chlorhydrate de semicarbazide et 2^g,3 d'acétate de sodium dans le moins d'eau possible, ajoutant l'aldéhyde, 4^g, et de l'alcool, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Après 24 heures, nous avons essoré le produit qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 157°.

Analyse.

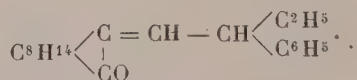
Poids de substance	0,2138	
» CO ²	0,5031	
» H ² O	0,1443	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁵ ON ³ .
C pour 100	64,18	64,39
H pour 100	7,55	7,31

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1845	
Volume à 17° lu sur l'eau	32 ^{cm} , 5	
Hauteur barométrique à 20°	756 ^{mm}	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁵ ON ² .
N pour 100	20,16	20,49

Cristaux blancs fondant à 156°, solubles dans l'alcool, la benzine.

PRÉPARATION DU ββ'-ÉTHYLPHÉNYLÉTHYLIDÈNE-CAMPBRE



Ce produit étant l'un des derniers que nous ayons préparé, nous avons remplacé par le toluène, l'éther dont nous avons fait usage dans les cas précédents.

48^g de camphre ont été sodés par 12^g d'amidure de

sodium dans le toluène à l'ébullition. Après 1 heure 30 minutes de chauffe nous avons abaissé la température à 60° et ajouté l'aldéhyde : 46^g. Pendant 4 heures nous avons maintenu la température aux environs de 60° et vers la fin nous avons chauffé 30 minutes à 100°.

La masse prend une teinte brune assez foncée et devient assez compacte; nous avons alors décomposé par l'eau, extrait à l'éther et distillé.

Nous avons ainsi recueilli 40^g d'un produit passant à 210°-212° sous 18mm.

Analyse.

Poids de substance.....	0,2117	
» CO ²	0,6584	
» H ² O.....	0,1848	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ²⁰ H ²⁶ O.
C pour 100.....	84,82	85,11
H pour 100.....	9,7	9,22

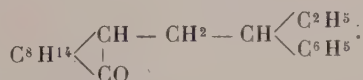
Détermination du pouvoir rotatoire.

Solution alcoolique à 15°.

	I.	II.
Poids de substance.....	0,1343	0,2535
Volume d'alcool.....	10cm ³	10cm ³
Déviatiou, tube de 1 ^{dm} . . .	[α] _D + 1°38'	+ 3°7'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D = 121°35'	+ 122°17'

Propriétés. — Liquide jaune, de densité à 0° 1,023 soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

ββ-ÉTHYLPHÉNYLÉTHYLCAMPHE



Nous avons réduit 20^g de ββ-éthylphényléthylidène-camphre en le traitant par 300^g d'amalgame de sodium à

4 pour 100 en solution alcoolique maintenue acide par l'acide acétique.

Le produit hydrogéné, qui est presque incolore, distille à 194°-195° sous 12^{mm}. Il a une densité de 1,010 à 0°.

Analyse.

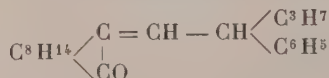
Poids de substance	0,1946	
» CO ²	0,6015	
» H ² O	0,1759	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ²⁰ H ²⁸ O.
C pour 100	84,30	84,51
H pour 100	10,11	9,85

Détermination du pouvoir rotatoire.

Solution alcoolique à 15°.

	I.	II.
Poids de substance	0,9284	0,7013
Volume d'alcool	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou (tube de 1 ^{dm}) ..	2° 54'	2° 12'
Pouvoir rotatoire [α] _D	31° 22'	31° 13'

Condensation de la *n*-propylphénylacétaldéhyde avec le camphre (β-*n*-propylphényléthylidèncamphre).



L'aldéhyde *n*-propylphénylacétique ayant été décrite par M. Darzens, nous n'insisterons pas sur sa préparation.

Nous avons condensé 65^g d'aldéhyde phénylpropylacétique avec 80^g de camphre sodé au moyen de 24^g d'amidure de sodium au sein de l'éther à l'ébullition. Nous avons obtenu 60^g de produit brut, qui, après entraînement du camphre au moyen de la vapeur d'eau, ont fourni 30^g de produit passant à 226°-227° sous 23^{mm}. Ce produit a une densité de 1,014 à 0°.

Analyse.

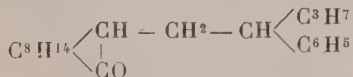
Poids de substance	0,249	
» CO ²	0,775	
» H ² O	0,2145	
	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ²⁸ O.
C pour 100	84,89	85,13
H pour 100	9,63	9,46

Détermination du pouvoir rotatoire.

(Solution alcoolique à 15°.)

	I.	II.
Poids de substance.....	0,305	0,2772
Volume de l'alcool.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation (tube de 1 ^{dm}). [α] _D = + 3° 52'		+ 3° 32'
Pouvoir rotatoire..... [α] _D = + 126° 45'		+ 127° 12'

Hydrogénation du ββ-*n*-propylphényl-éthylidèncamphre (ββ-*n*-propylphényléthylcamphre).



Nous nous sommes servis de 250^g d'amalgame de sodium à 4 pour 100 pour hydrogéner 16^g de ββ-propylphényléthylidèncamphre. Nous avons opéré à froid, au sein de l'alcool en solution maintenue acide par addition d'acide acétique.

Le produit de la réaction, extrait à l'éther, après élimination de l'alcool, bout à 208°-209° sous 14^{mm}. Liquide presque incolore de densité 1,004 à 0°, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Analyse.

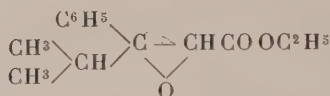
Poids de substance	0,1849
» CO ²	0,5714
» H ² O	0,1694

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ³⁰ O.
C pour 100.....	84,28	84,56
H pour 100.....	10,25	10,06

Détermination du pouvoir rotatoire.
(Solution alcoolique à 15°.)

	I.	II.
Poids de substance.....	0,8469	0,7655
Volume de l'alcool.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou (tube de 1 ^{dm})..	[α] _D = + 3° 2'	+ 2° 44'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D = + 35° 48'	35° 42'

Préparation de l'aldéhyde phénylisopropylacétique.
Condensation de l'isopropylphénylphénylcétone
avec l'éther monochloracétique



Nous avons opéré à froid en partant de :

Isopropylphénylétone.....	222 ^g
Éther monochloracétique.....	184
Amidure de sodium.....	80
Éther anhydre.....	400

et en laissant 2 jours en contact.

Après décomposition par l'eau et extraction à l'éther, le produit distillé passe à 158° sous 18^{mm}. Rendement 105^g d'éther glycidique.

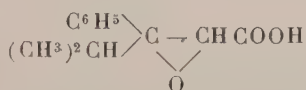
Analyse.

Poids de substance.....	0,2314
» CO ²	0,6067
» H ² O.....	0,1645

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ¹⁸ O ³ .
C pour 100.....	71,50	71,80
H pour 100.....	7,95	7,69

Saponifié dans les mêmes conditions que les homologues, l'éther a donné naissance au sel de sodium qui a fourni l'acide.

ACIDE ISOPROPYLPHÉNYLGLYCIDIQUE



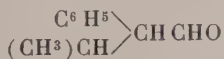
Cet acide, précipité à froid de la solution aqueuse de son sel de sodium, est suffisamment stable pour être obtenu à l'état cristallisé et pur.

Analyse.

Poids de substance.....	0,2035	
» CO ²	0,5187	
» H ² O.....	0,1276	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹² H ¹⁴ O ³ .
C pour 100.....	69,52	69,9
H pour 100.....	7,009	6,79

Propriétés. — Corps blanc un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et la benzine. Après cristallisation dans l'éther, il fond à 63°-64° en se décomposant.

ALDÉHYDE ISOPROPYLPHÉNYLACÉTIQUE



La décomposition de cet acide est incomplète lorsqu'on

l'effectue au bain-marie. En opérant dans le vide la distillation du mélange d'aldéhyde et d'acide glycidique non décomposé, on observe, après avoir recueilli une certaine quantité d'aldéhyde, un abondant dégagement de gaz carbonique, auquel succède la distillation d'une nouvelle quantité d'aldéhyde. A partir de ce moment, on est obligé d'élever davantage la température pour achever la décomposition de l'acide glycidique, ce qui détermine l'altération d'une partie de l'aldéhyde formée. 65^g d'acide ont donné 30^g d'aldéhyde passant à 114°-115° sous 18^{mm}.

Propriétés. — Liquide incolore doué d'une odeur agréable, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine.

Analyse.

Poids de substance.....	0,1933	
» CO ²	0,576	
» H ² O.....	0,1528	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁴ O.
C pour 100.....	81,27	81,48
H pour 100.....	9,04	8,64

Condensation de l'isopropylphénylacétaldéhyde avec le camphre (ββ-isopropylphényléthylidèncamphre).



Proportions employées.

Camphre.....	52 ^g
Amidure de sodium.....	13
Aldéhyde.....	55
Toluène.....	300

Le camphre sodé a été préparé en chauffant dans le toluène à l'ébullition le camphre et l'amidure de sodium. Après avoir laissé la température s'abaisser à 60°, l'aldéhyde a été introduite. Cette température a été maintenue pendant 4 heures. On a ensuite lavé à l'eau, éliminé le dissolvant et le produit restant a été directement soumis à la distillation dans le vide.

Nous avons ainsi obtenu 49^g de produit passant à 207°-209° sous 15^{mm}. Ce corps a une densité de 1,015 à 0°.

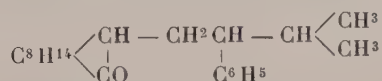
Poids de substance.....	0,2135	
» CO ²	0,6641	
» H ² O.....	0,1832	
		Calculé pour C ²¹ H ²⁸ O.
	Trouvé.	
C pour 100.....	84,83	85,13
H pour 100.....	9,59	9,46

Détermination du pouvoir rotatoire.

(Solution alcoolique à 15°.)

	I.	II.
Poids de substance.....	0,5042	0,456
Volume d'alcool.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou (tube de 1 ^{dm})..	[α] _D = 5° 49'	5° 16'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D = + 115° 21'	115° 29'

Hydrogénation du ββ-isopropylphényléthylidèncamphre
(ββ-isopropylphényléthylcamphre)



20^g de ββ-isopropylphényléthylidèncamphre ont été traités à froid, par 30^g d'amalgame de sodium, au sein de l'alcool en milieu maintenu acide. Le produit de l'extraction, distillé, a pour point d'ébullition 297°-298° sous 15^{mm}.

Poids de substance.....	0,1976	
» CO ²	0,6114	
» H ² O.....	0,1821	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ²¹ H ³⁰ O.
C pour 100.....	84,39	84,55
H pour 100.....	10,31	10,06

Détermination du pouvoir rotatoire.

(Solution alcoolique à 15°.)

	I.	II.
Poids de substance.....	0,6874	0,865
Volume de l'alcool.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou (tube de 1 ^{dm}).. - [α] _D = +	1° 54'	+ 2° 23'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D = + 27° 38'	+ 27° 39'

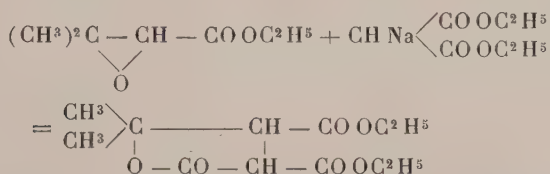
Liquide presque incolore, de densité 1,004 à 0°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, la benzine.



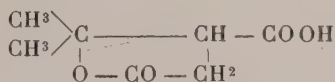
QUATRIÈME PARTIE.

SUR QUELQUES RÉACTIONS OBTENUES A PARTIR
DES ÉTHERS GLYCIDIQUES A RADICAUX CYCLIQUES.

MM. Haller et Blanc (1) ont montré que, de même que l'épichlorhydrine, l'éther diméthylglycidique se combine avec l'éther malonique sodé. On obtient les réactions suivantes :



Ce corps, par ébullition avec l'acide chlorhydrique, donne l'acide térébique



Nous avons tenté d'effectuer ces réactions avec l'éther diphénylglycidique. Dans les différents essais que nous avons effectués, nous n'avons pas obtenu les produits désirés.

Nous avons bien isolé, à côté de résines, une certaine quantité de cristaux, mais leur point de fusion de 70°-116° correspondait à celui de l'acide diphénylglycidique. L'analyse nous a montré que nous étions bien en présence de cet acide.

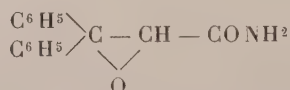
(1) A. HALLER et BLANC, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1905, p. 1471.

Certaines de ces résines, distillées dans le vide, nous ont donné un produit cristallisé fondant à 146°. Les résultats analytiques donnés par ce produit correspon-
daient, de même que le point de fusion, à l'acide diphé-
nylacétique.

Nous avons aussi tenté d'effectuer la condensation
au moyen du mélange pyridine-pipéridine, mais ces essais
ont été aussi infructueux.

Action de l'amidure de sodium sur les éthers glycidiques.

AMIDE DE L'ACIDE DIPHÉNYLGLYCIDIQUE



Dans les multiples condensations de la benzophénone
avec l'éther monochloracétique, que nous avons effectuées,
nous avons toujours recueilli en plus ou moins grande
quantité, un corps qui distille plus haut que l'éther
glycidique. Ce corps contient de l'azote. Nous l'avons
fait cristalliser par dissolution dans la benzine à chaud;
il se dépose par refroidissement.

L'analyse nous a donné les résultats suivants qui
correspondent à l'amide de l'acide glycidique :

Poids de substance	0,204
» CO ²	0,5624
» H ² O.....	0,106

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ¹³ O ² N.
C pour 100.....	75,19	75,31
H »	5,81	5,44

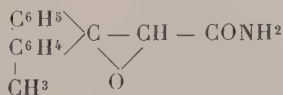
Dosage d'azote.

Poids de substance	0,3152
Volume lu sur l'eau à 17°.....	15 ^{cm} ³
Hauteur barométrique à 18°.....	748 ^{mm}
Azote	
pour 100.	
Trouvé.....	5,4
Calculé pour C ¹⁸ H ¹³ O ² N.....	5,8

Nous avons alors remarqué que lorsqu'on traite à froid de l'éther glycidique dissous dans l'éther par de l'amidure de sodium, il y a réaction, et la masse s'échauffe. En portant le mélange pendant 1 à 2 heures à la température d'ébullition de l'éther, on retrouve par épuisement, l'amide de l'acide diphénylglycidique; dans les eaux se trouve une partie de l'éther glycidique saponifié.

Propriétés. — Corps cristallisé blanc fondant à 169°. Il est peu soluble dans l'éther, soluble dans la benzine à froid, très soluble à chaud.

AMIDE DE L'ACIDE *p*-TOLYLPHÉNYLGLYCIDIQUE



Nous avons préparé cette amide en traitant l'éther glycidique correspondant par un excès d'amidure de sodium et opérant au sein de l'éther.

Nous avons ainsi obtenu l'amide qui, purifiée par cristallisation, fond à 164°. Peu soluble dans l'éther, très soluble dans la benzine à chaud

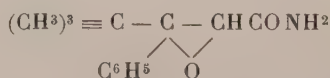
Analyse.

Poids de substance	0,1557	
» CO ²	0,4347	
» H ² O.....	0,0865	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹⁶ H ¹⁵ O ² N.
C pour 100.....	76,1	75,8
H »	6,21	5,92

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,3174	
Volume lu sur l'eau à 16°.....	14 ^{cm} 3,9	
Pression atmosphérique à 19°.....	759	
		Azote
		pour 100.
Trouvé	5,42	
Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁵ O ² N.....	5,53	

AMIDE DE L'ACIDE TERT. BUTYLPHÉNYLGLYCIDIQUE



Ce corps a également été trouvé dans les queues de distillation de l'éther tertiaire butylphénylglycidique.

Petits cristaux blancs très solubles dans la benzine à chaud. Point de fusion : 155°.

Analyse.

Poids de substance.....	0,1997	
» CO ²	0,5215	
» H ² O.....	0,1425	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹³ H ¹⁷ O ² N.
C pour 100.....	71,22	71,23
H pour 100.....	7,98	7,76

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,2715
Volume d'azote lu sur l'eau à 16°.....	14 ^{cm³} , 5
Pression atmosphérique à 19°.....	754 ^{mm}
Azote	
pour 100.	
Trouvé.....	6,12
Calculé pour C ¹³ H ¹⁷ O ² N.....	6,39

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE
SUR LES ÉTHERS GLYCIDIQUES A RADICAUX CYCLIQUES.

M. Darzens (¹) a constaté que les éthers glycidiques qu'il a étudiés ne réagissent pas avec la phénylhydrazine par suite de l'absence du groupement CO.

Nous avons pu faire la même constatation quand nous avons essayé de faire réagir l'éther phénylméthylglycidique sur la phénylhydrazine. Après avoir laissé les deux produits en contact pendant plus d'un mois, et les avoir ensuite chauffés au bain-marie, à plusieurs reprises, pendant un laps de temps variant d'une demi-heure à une heure, nous avons simplement observé qu'une forte coloration brune avait pris naissance.

Il se manifeste, au contraire, une réaction lorsqu'on mélange avec la phénylhydrazine les éthers diphenyl-, phényl-*p*-tolyl- et phénylanisylglycidiques.

**Action de la phénylhydrazine
sur l'éther diphenylglycidique.**

Lorsqu'on ajoute à froid, à 10^g d'éther diphenylglycidique, 4^g de phénylhydrazine, on constate un fort échauffement suivi de la prise en masse du produit.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1216.

La solution du corps obtenu faite dans l'acool absolu et chaud laisse déposer par refroidissement des aiguilles blanches que nous avons essorées immédiatement.

Propriétés. — Ce produit se présente en aiguilles blanches, fusibles à 104°; il est soluble dans l'alcool à l'ébullition, très soluble dans l'éther.

Analyse du produit obtenu.

	I.	II.	
Poids de substance.....	0,179	0,173	
» CO ²	0,479	0,4655	
» H ² O.....	0,1078	0,1031	
			Calculé pour
	I.	II.	C ²³ H ²⁴ O ³ N ² .
C pour 100...	72,99	73,38	73,40
H pour 100...	6,7	6,66	6,38

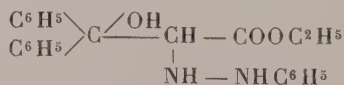
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,2507	
Volume d'azote lu sur l'eau à 15°.....	15 ^{cm} ³ ,9	
Pression atmosphérique.....	770	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ²³ H ²⁴ O ³ N ² .
N pour 100.....	7,48	7,44

Ces chiffres concordent avec la formule brute



La formule développée probable est la suivante :

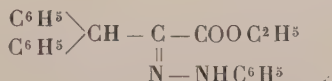


phénylhydrazo- α -diphényl- β -oxy- β -propionate d'éthyle.

Il y a donc ouverture de la liaison glycidique et formation d'un acide phénylhydrazopropionique.

Nous avons répété plusieurs fois cet essai, et avons invariablement obtenu le même produit.

PHÉNYLHYDRAZONE DU DIPHÉNYL- $\beta\beta$ -PYRUVATE D'ÉTHYLE



La masse compacte obtenue par mélange de phénylhydrazine et d'éther diphenylglycidique, dissoute dans l'alcool absolu à l'ébullition, forme par refroidissement un enchevêtrement de fines aiguilles blanches. Ces aiguilles, essorées immédiatement, constituent la phénylhydrazine substituée que nous venons de décrire.

Si, au lieu d'essorer le produit immédiatement, on le laisse pendant 3 ou 4 jours en contact avec les eaux mères, on constate une transformation des cristaux. Ceux-ci, de blancs qu'ils étaient, deviennent jaunes et n'ont plus la même forme. Leur point de fusion est également différent; il est situé à 97° après cristallisation dans l'éther. Un mélange à 50 pour 100 de ce produit et de la phénylhydrazine substituée fond à 89°.

On peut obtenir le même corps en partant de la phénylhydrazine substituée pure, en la dissolvant dans l'alcool absolu, et la chauffant 1 à 2 heures à 60°. Le corps obtenu après évaporation d'une partie de l'alcool et cristallisation dans l'éther est absolument identique à celui que nous avons obtenu en laissant les cristaux de phénylhydrazine substituée en contact avec leur eau mère.

Analyse du produit fondant à 97°.

Poids de substance	0,2097
» CO ²	0,5917
» H ² O	0,1223

P.

4

	Trouvé.	Calculé pour C ²³ H ²² O ² N ² .
C pour 100.....	76,95	77,09
H » 	6,52	6,145

Dosage d'azote.

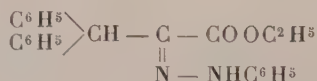
Poids de substance.....	0,2695
Volume d'azote lu sur l'eau à 16°.....	18 ^{cm} 3,9
Hauteur barométrique à 17° (échelle de verre).....	749 ^{mm}

	Trouvé.	Calculé pour C ²³ H ²² O ² N ² .
Azote pour 100.....	7,99	7,82

La formule correspondant à ces chiffres est

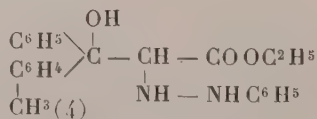


La formule probable est



phénylhydrazone de l'acide diphénylpyruvique. Nous avons répété ces mêmes essais avec les éthers *p*-tolylphényl et anisylphénylglycidiques.

PHÉNYLHYDRAZO- α -PHÉNYL- β -TOLYL- β -OXY- β -PROPIONATE D'ÉTHYLE



La réaction s'effectue de même en mélangeant 10^g d'éther *p*-tolylphénylglycidique avec 4^g de phénylhydrazine.

Le corps obtenu après cristallisation dans l'alcool absolu se présente sous la forme d'aiguilles blanches, altérables à l'air et fondant à 118°.

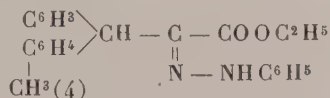
Analyse.

Poids de substance	0,1834	
» CO ²	0,4962	
» H ² O	0,1132	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ²⁴ H ²⁶ O ³ N ² .
C pour 100	73,79	73,85
H pour 100	6,90	6,66

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,2865	
Volume lu sur l'eau à 16°	18 ^{cm} ³ ,9	
Hauteur barométrique (échelle de verre à 18°)	759 ^{mm}	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ²⁴ H ²⁶ O ³ N ² .
Azote pour 100	7,6	7,2

PHÉNYLHYDRAZONE DU PHÉNYL-β-TOLYL-β-PYRUVATE
D'ÉTHYLE



Cette phénylhydrazone a de même été obtenue en laissant la phénylhydrazine substituée en contact avec les eaux mères, ou en la chauffant avec de l'alcool absolu.

Cristaux jaunes fondant à 104°. Plus soluble dans l'éther que dans l'alcool.

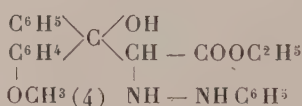
Analyse.

Poids de substance.....	0,1795	
» CO ²	0,5066	
» H ² O.....	0,107	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ²⁴ H ²⁴ O ² N ² .
C pour 100.....	76,98	77,4
H pour 100.....	6,66	6,45

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,310	
Volume d'azote lu sur l'eau à 16°.....	20 ^{cm} ³	
Hauteur barométrique à 16° (échelle de verre).....	741 ^{mm}	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ²⁴ H ²⁴ O ² N ² .
N pour 100.....	7,28	7,52

PHÉNYLHYDRAZO- α -PHÉNYL- β -ANISYL- β -OXY- β -PYRUVATE D'ÉTHYLE



Quand on mélange en quantités théoriques la phénylhydrazine avec l'éther phénylanisylglycidique, on constate un échauffement beaucoup moindre que celui qu'on observe dans le cas des éthers précédents, et il faut fortement agiter la masse, ou l'amorcer pour obtenir la cristallisation.

Le produit purifié dans l'alcool absolu fond à 125°. Aiguilles blanches solubles dans l'alcool et l'éther.

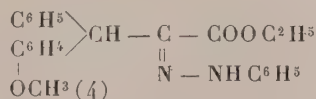
Analyse.

Poids de substance.....	0,2018	
» CO ²	0,522	
» H ² O.....	0,12	
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ²⁴ H ²⁶ O ⁴ N ² .
C pour 100.....	70,55	70,9
H pour 100.....	6,65	6,40

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,2947	
Volume lu sur l'eau à 16°.....	17 ^{cm³} ,1	
Hauteur barométrique à 19°.....	758 ^{mm}	
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ²⁴ H ²⁶ O ⁴ N ² .
Azote pour 100.....	6,69	6,89

PHÉNYLHYDRAZONE DE L'ÉTHÉR PHÉNYLANISYLPYRUVIQUE



Pour opérer cette transformation, nous avons chauffé la phénylhydrazine substituée pure avec de l'alcool absolu au bain-marie.

Le produit transformé présente, après cristallisation dans l'éther, un point de fusion de 95°. Cristaux jaunes solubles dans l'éther et l'alcool.

Analyse.

Poids de substance	0,2031
» CO ²	0,5509
» H ² O.....	0,1166

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ²⁴ O ³ N ² .
C pour 100.....	73,98	74,22
H pour 100.....	6,42	6,18

Dosage d'azote.

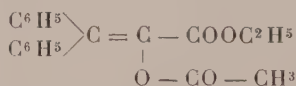
Poids de substance.....	0,2965
Volume d'azote lu sur l'eau à 17°.....	19 ^{cm³} ,1
Hauteur barométrique à 19°.....	756 ^{mm}

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ²⁴ O ³ N ² .
Azote pour 100.....	7,37	7,21

Ces résultats montrent bien que les acides que nous avons obtenus en condensant les diarylcétone avec l'éther monochloracétique ne sont pas des acides pyruviques. Ces derniers, en effet, nous auraient immédiatement fourni une phénylhydrazone.

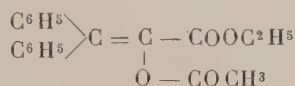
ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LES ÉTHERS
DIARYLGLYCIDIQUES.

ACÉTOXY- α -DIPHÉNYL- β -ACRYLATE D'ÉTHYLE



En chauffant 5 heures au bain-marie 25^g d'éther diphenylglycidique avec 35^g d'anhydride acétique et 12^g d'acétate de sodium, nous avons obtenu, après avoir extrait à l'éther et éliminé l'acide acétique, un produit qui, après cristallisation dans l'éther, se présente sous la forme de beaux cristaux incolores fondant à 55°.

L'analyse de ce corps correspond à la formule



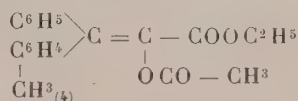
et non à celle d'un dérivé diacétylé.

Poids de substance.....	0,204
» CO ²	0,548
» H ² O.....	0,1093

Trouvé.	Calculé pour :	
	C ¹⁹ H ¹⁸ O ⁴ .	C ²¹ H ²² O ⁶ . (dérivé diacétylé)
C pour 100.....	73,26	73,55
H pour 100. ..	5,99	5,8
		68,11
		5,94

Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

ACÉTOXY- α -PHÉNYL- β -TOLYL- β -ACRYLATE D'ÉTHYLE



Nous avons effectué l'acétylation de cet éther glycidique en chauffant au bain-marie 15^g d'éther glycidique, 25^g d'anhydride acétique, 10^g d'acétate de sodium.

Nous avons traité par l'eau, extrait à l'éther, éliminé l'acide acétique en excès, et fait cristalliser dans l'éther. Le produit ainsi obtenu fond à 63°.

Analyse.

Poids de substance.....	0,2147	
» CO ²	0,581	
» H ² O.....	0,1213	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ²⁰ H ²⁰ O ⁴ .
C pour 100.....	73,80	74,07
H pour 100.....	6,32	6,17

SAPONIFICATION DU DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DE L'ÉTHÉR DIPHÉ-
NYLGLYCIDIQUE (DIPHÉNYL- $\beta\beta$ -ACÉTYLOXY- α -ACRY-
LATE D'ÉTHYLE).

Ce dérivé acétylé dissous dans l'alcool, additionné d'un léger excès d'une solution de soude caustique et chauffé au bain-marie, fournit du diphénylméthane, de l'acide oxalique et de l'acide acétique.

Voici comment nous avons opéré :

Nous avons chauffé pendant 1 heure un mélange de 10^g de dérivé acétylé dissous dans l'alcool, avec 4^g de soude caustique dissoute dans très peu d'eau. Nous avons essoré le sel de sodium formé. Le filtratum, additionné d'eau, a été extrait à l'éther.

Le sel de sodium, traité par l'acide sulfurique dilué, fournit un acide qu'il est impossible d'extraire à l'éther par suite de sa solubilité dans l'eau. Nous avons dans un autre essai transformé le sel de sodium en sel de plomb, lavé et essoré le précipité formé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après filtration du sulfure de plomb, nous avons chassé l'eau jusqu'à complète siccité au moyen du vide. L'acide obtenu a été dissous dans l'éther, puis soumis à la cristallisation. Cet acide, très peu soluble dans l'éther, soluble dans l'eau à froid et l'alcool à chaud, fond à 98°-99° (point pris dans un tube effilé).

L'analyse a montré que nous étions en présence d'acide oxalique :

Poids de substance.....	0,2765	
» CO ²	0,1945	
» H ² O.....	0,1208	
	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	C ² O ⁴ H ² .2H ² O.
C pour 100.....	19,19	19,05
H pour 100.....	4,88	4,76

Le produit de l'extraction à l'éther a été mis à cristalliser.

On obtient ainsi des cristaux blancs excessivement solubles dans l'éther, possédant une odeur très agréable, et fondant à 26°-27°.

L'analyse nous a révélé que c'est un carbure; les résultats correspondent à la formule du diphenylméthane.

Poids de substance.....	0,2555	.
» CO ²	0,8694	
» H ² O.....	0,1665	
	Calculé	
	pour	
	Trouvé. ✓	C ¹³ H ¹² .
C pour 100.....	92,80	92,86
H pour 100.....	7,29	7,16

La soude, dans les conditions où nous l'avons employée, a donc coupé la molécule.

ALCOOLYSE DU DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DIPHÉNYLGLYCIDIQUE (DIPHÉNYL-β,β-ACÉTYLOXY-α-ACRYLATE D'ÉTHYLE).

20^g de dérivé acétylé ont été alcoolysés avec 250^g d'alcool méthylique et 1 pour 100 d'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique. Après 20 heures de chauffe au bain-marie, nous avons chassé l'alcool et extrait à l'éther. Le produit de la réaction se présente sous la forme de cristaux prismatiques incolores fondant à 68°.

L'analyse donne les résultats suivants :

	I.		II.
Poids de substance	0,1911		0,2109
» CO ²	0,527		0,584
» H ² O.....	0,0987		0,107
	Trouvé :		Théorie
	~~~~~		pour
	I.	II.	C ¹⁶ H ¹⁴ O ³ .
C pour 100.....	75,21	75,52	75,59
H pour 100 ....	5,77	5,67	5,51

Le produit ainsi obtenu peut être soit l'éther méthylique de l'acide diphénylglycidique, soit l'éther méthylique de l'acide diphénylpyrurique.

D'autre part, en éthérifiant par l'alcool méthylique et un courant d'acide chlorhydrique sec l'acide diphénylglycidique, nous avons obtenu l'éther méthylique de l'acide diphénylglycidique. Cet éther fond à 68°. Un mélange de l'éther méthylique de l'acide diphénylglycidique et du produit obtenu dans l'alcoolyse du dérivé acétylé diphénylglycidique fond également à la même température de 68°.

#### SAPONIFICATION DU PRODUIT OBTENU DANS L'ALCOOLYSE.

— L'éther obtenu dans l'alcoolyse, saponifié par l'alcoolate de sodium, donne un sel de sodium dont nous avons précipité l'acide au moyen de l'acide sulfurique dilué. L'acide ainsi obtenu fond au même point que l'acide diphénylglycidique (70°-116°).

L'éther obtenu dans l'alcoolyse du dérivé acétylé semble donc bien être l'éther méthylique de l'acide diphénylglycidique.

#### Action de la semicarbazide sur le produit de l'alcoolyse.

3^g du produit de l'alcoolyse dissous dans l'alcool méthylique ont été additionnés d'un mélange de 1^g,3 de chlorhydrate de semi-carbazide et de 1^g d'acétate de sodium dissous dans l'eau. A froid nous avons eu précipitation d'un produit blanc qui, après cristallisation dans l'alcool méthylique étendu, fond à 133°-134°.

#### Analyses.

	I.	II.	III.
Poids de substance..	0,1892	0,1740	0,1777
» CO ² .....	0,4312	0,3967	0,4035
» H ² O.....	0,1021	0,094	0,097

*Dosage d'azote.*

Poids de substance.....	0,1789
Volume d'azote lu sur l'eau à 17°.....	19 ^{cm} 3,5
Pression à 20°.....	76 ^{mm}

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
C pour 100.....	62,16	62,18	61,93
H » .....	6,03	6,04	6,10
N » .....	12,58		

	Calculé pour	
	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \diagup \text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH} - \text{COOCH}^3 \\   \\ \text{NH} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}^2. \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^5 \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \diagup \text{CH} - \text{C} - \text{COOCH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \diagdown \quad    \\ \text{N} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}^2. \end{array}$
C pour 100...	62,00	65,59
H » ...	5,77	5,46
N » ...	12,76	13,50

Le corps obtenu correspond ainsi à la formule d'une semicarbazide substituée, ce fait est analogue à celui que nous avons déjà observé avec la phénylhydrazine et les éthers glycidiques.

**Action de la semicarbazide sur l'éther méthylique de l'acide diphénylglycidique obtenu par éthérification de cet acide.**

Cet éther, ainsi que nous l'avons signalé, présente le même point de fusion que le produit obtenu dans l'alcoololyse du dérivé acétylé de l'éther diphénylglycidique. Traité dans les mêmes conditions par la semicarbazide, il fournit un corps présentant le même point de fusion que celui obtenu dans l'action de la semicarbazide sur le produit de l'alcoololyse de l'éther diphénylglycidique. Un mélange de ces deux corps fond également à 133°-134°.

Cet ensemble de faits montre que, par alcoololyse de dérivé acétylé des éthers glycidiques, on régénère des éthers glycidiques.

## CONCLUSIONS.

I. Nous avons, dans le travail que nous venons d'exposer, étudié la condensation des diarylcétones avec l'éther monochloracétique. Nous avons ainsi obtenu des acides glycidiques, qui, sous l'influence de la chaleur se décomposent en acides acétiques  $\beta\beta$ -bisubstitués et oxyde de carbone.

II. Nous avons constaté qu'en effectuant la même condensation avec des trialkoylacétophénones; on obtient, malgré l'analogie de ces cétones avec les diarylcétones, non pas des acides acétiques, mais des aldéhydes acétiques  $\beta\beta$ -bisubstitués.

III. Nous avons obtenu les produits de condensation de quelques aldéhydes acétiques  $\beta\beta$ -bisubstitués avec le camphre, ainsi que leurs produits d'hydrogénation.

IV. Les éthers diarylglycidiques ne se condensent pas avec les éthers malonique et acétylacétique sodés.

V. Les éthers glycidiques donnent, avec la phénylhydrazine, des phénylhydrazines substituées, qui conduisent par perte d'eau aux phénylhydrazones d'acides pyruviques.

VI. L'amidure de sodium transforme les éthers glycidiques en amides des acides glycidiques.

VII. Les éthers diarylglycidiques se combinent à l'anhydride acétique pour donner des dérivés monoacétylés. Ces dérivés acétylés, saponifiés par la soude caustique, ont leur molécule coupée; on obtient un carbure

aromatique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique. Alcoolsés par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, ils fournissent l'éther méthylique de l'acide glycidique correspondant.

VII. L'éther méthylique de l'acide diphenylglycidique donne avec la semicarbazide une semicarbazide substituée.

En résumé, nous avons obtenu les produits nouveaux suivants :

Éthers méthylique et éthylique de l'acide phenylglycidique;

Acide diphenylglycidique et son sel de sodium;

Éther *p*-tolylphenylglycidique;

Acide *p*-tolylphenylglycidique et son sel de sodium;

Éther anisylphenylglycidique;

Acide anisylphenylglycidique et son sel de sodium;

Acide phenylanisylacétique;

Éther tertiaire butylphenylglycidique;

Acide tertiaire butylphenylglycidique et son sel de sodium;

Aldéhyde tertiaire butylphenylacétique, son dérivé bisulfite et sa semicarbazone;

Éther benzyldiméthylméthanephénylglycidique;

Acide benzyldiméthylméthanephénylglycidique et son sel de sodium;

Aldéhyde benzyldiméthylméthanephénylacétique;

$\beta\beta$ -méthylphényléthylidène $\alpha$ -camphre et  $\beta\beta$ -méthylphényléthylcamphre;

Aldéhyde éthylphénylacétique et sa semicarbazone;

$\beta\beta$ -éthylphényléthylidène $\alpha$ -camphre et  $\beta\beta$ -éthylphényléthylcamphre;

$\beta\beta$ -*n*-propylphényléthylidène $\alpha$ -camphre et  $\beta\beta$ -*n*-propylphényléthylcamphre;

Éther isopropylphénylglycidique;

Acide isopropylphénylglycidique et son sel de sodium

Aldéhyde isopropylphénylacétique;

$\beta\beta$ -isopropylphényléthylidèncamphre;

$\beta\beta$ -isopropylphényléthylcamphre;

Phénylhydrazo- $\alpha$ -diphényl- $\beta\beta$ -oxy- $\beta$ -propionate d'éthyle;

Phénylhydrazo- $\alpha$ -phényl- $\beta$ -*p*-tolyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -propionate d'éthyle;

Phénylhydrazo- $\alpha$ -phényl- $\beta$ -*p*-anisyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -propionate d'éthyle;

Phénylhydrazone du diphényl- $\beta\beta$ -pyruvate d'éthyle;

Phénylhydrazone du phényl- $\beta$ -*p*-tolyl- $\beta$ -pyruvate d'éthyle;

Phénylhydrazone du phényl- $\beta$ -*p*-anisyl- $\beta$ -pyruvate d'éthyle.

Diphényl- $\beta\beta$ -acétoxy- $\alpha$ -acrytale d'éthyle;

Phényl- $\beta$ -*p*-tolyl- $\beta$ -acétoxy- $\alpha$ -acrylate d'éthyle;

Amide de l'acide diphénylglycidique;

Amide de l'acide phényl-*p*-tolylglycidique;

Amide de l'acide tertiaire butylphénylglycidique;

Semicarbazide substituée du diphényl- $\beta\beta$ -oxy- $\beta$ -propionate de méthyle.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 26 avril 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 26 avril 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

---

---

## SECONDE THÈSE.

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Mesure des pouvoirs rotatoires.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 26 avril 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 26 avril 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,  
45397 Quai des Grands-Augustins, 55.

---